

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-030027

(43)Date of publication of application : 02.02.1996

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/09

G03G 9/107

(21)Application number : 06-188882

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 18.07.1994

(72)Inventor : SEMURA TETSUHIRO
MORIMOTO HIDEISUGU

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND DEVELOPER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To decrease influences of low temp. and low humidity or high temp. and high humidity, to increase transparency and to enable low temp. fixing and formation of a smooth fixed surface by using a linear polyester as the main component of a binder resin and specifying the range of the grindability index of the binder resin.

CONSTITUTION: This electrophotographic toner contains at least a binder resin and a coloring agent. The binder resin essentially consists of a linear polyester and the grindability index of the binder resin is specified to 14 to 40. The linear polyester means such a polyester that has a structure comprising a straight main chain and rather short side chains coupling to the main chain and that can be obtd. by polymn. of bivalent monomers without using tervalent or higher-valence monomers or other crosslinking agents. The linear polyester is used as the main component of the binder resin because, if tervalent or higher-valence monomers are used as a crosslinking component to increase the crosslinking density, the elasticity of polyester increases and the melting rate decreases to decrease the smoothness of the fixing surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3064816

[Date of registration]

12.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-30027

(43)公開日 平成8年(1996)2月2日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| G 0 3 G | 9/087 | | | |
| | 9/09 | | | |
| | 9/107 | | | |

G 0 3 G 9/ 08 3 3 1
3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

| | |
|----------|-----------------|
| (21)出願番号 | 特願平6-188882 |
| (22)出願日 | 平成6年(1994)7月18日 |

| | |
|---------|--|
| (71)出願人 | 000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 |
| (72)発明者 | 瀬村 哲弘 和歌山市吹上5-1-45 |
| (72)発明者 | 森本 英嗣 和歌山県海草郡下津町市坪161 |
| (74)代理人 | 弁理士 細田 芳徳 |

(54)【発明の名称】 電子写真用トナー及び現像剤組成物

(57)【要約】

【構成】少なくとも結着樹脂および着色剤を含有してなる電子写真用トナーにおいて、該結着樹脂の主成分が線状ポリエステルであり、かつ該結着樹脂の粉碎性指数が14～40であることを特徴とする電子写真用トナー、並びに該トナーを磁性キャリアに担持してなる現像剤組成物。

【効果】本発明の電子写真用トナー又は現像剤組成物を用いると、耐衝撃性に優れるため長期間使用においても高画質が維持でき、低温低湿・高温高湿の何れの環境下においてもそれらの影響が極めて小さく、また透明性が高く、平滑な定着面を形成することができるとともに、低温定着が可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂および着色剤を含有してなる電子写真用トナーにおいて、該結着樹脂の主成分が線状ポリエステルであり、かつ該結着樹脂の粉碎性指数が14～40であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 線状ポリエステルが、重合の際に脂肪族系ジカルボン酸を全酸成分中40mol%以上使用して得られるものである請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 線状ポリエステルが、酸価40KOHmg/g以下であり、水酸基価40KOHmg/g以下である請求項1又は2記載の電子写真用トナー。

【請求項4】 線状ポリエステルの高化式フローテスターによる軟化温度が80～120℃であり、その測定における流出開始温度と軟化温度との温度差が10～40℃であることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の電子写真用トナー。

【請求項5】 電子写真用トナーがカラー電子写真用トナーである請求項1～4いずれか記載の電子写真用トナー。

【請求項6】 請求項1～5いずれか記載の電子写真用トナーを磁性キャリアに担持してなることを特徴とする現像剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真用トナーおよび該トナーを含有してなる現像剤組成物に関する。さらに詳しくは、トナー、特にカラートナーに必要とされる透明性、定着面の平滑性に優れた電子写真用トナーおよび現像剤組成物に関する。又、本発明は、非接触熱定着方式を用いる電子写真用トナーおよび現像剤組成物、非磁性トナー用現像剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 従来、電子写真法としては、米国特許第2221776号、第2297691号、第2357809号等の明細書に記載されている如く、光導電性絶縁層を一様に帯電させ（帯電工程）、次いでその層を露光せしめ（露光工程）、露光された部分の電荷を消散させる事によって静電的な潜像を形成し、さらに該静電潜像にトナーと称される着色された荷電した微粉末を付着せしめることによって可視化させ（現像工程）、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写せしめた（転写工程）後、加熱、圧力あるいはその他の適当な定着法によって永久定着せしめる（定着工程）工程からなる。

【0003】 これらの電子写真法に適用される現像方法としては、大別して乾式現像法と湿式現像法とがあり、前者はさらにキャリアの使用の有無によって、一成分系現像剤を用いる方法と、二成分系現像剤を用いる現像法に大別される。

【0004】 カラー現像剤を使用するカラー現像法も、基本的には前記した電子写真法により、（帯電）→（露光）→（現像）→（転写）の工程を複数回繰り返す事により行われ、その後の定着によりカラー画像が形成される。

【0005】 二成分系乾式現像剤を用いる場合、当該現像工程においては、現像ユニット内でトナーが通常、鉄粉等のキャリア粒子と混合され、摩擦による静電的な帯電を生じせしめている。その時、脆いトナー、即ち粉碎性の小さいトナーは、長期間使用しているとキャリアとの摩擦の際、破壊し、それが微粉トナーとなり、キャリア表面に付着し易くなる。さらにそれがキャリアに融着する事により、キャリアの帯電付与機能が低下することになり、そのためトナーの帯電量が低下する。その結果、帯電不良を起こしたトナーが、トナー飛散を起こし、その為、画像に地かぶりが生じるなどの問題があった。

【0006】 一方、従来のオープン式定着やフラッシュ定着等の非接触熱定着方式を用いる複写機用のトナー用結着樹脂（バインダー）には、熱等に対してすばやく溶融する樹脂が要求され、その為低分子量バインダーが必要とされてきた。しかし、低分子量バインダーは、低分子量故に脆いトナーとなるため、特に上記のような問題があった。そして、現在、電子写真用の主流バインダーとして用いられているスチレン-アクリル樹脂は、これらの問題をかかえている。

【0007】 特に非磁性一成分系現像剤を用いる場合、通常、薄層化ブレードにより現像スリーブ上にトナーの薄層形成を行うが、この薄層形成時に脆いトナーを用いると、スリーブ上にトナーが融着してしまい画質が低下するという問題が生じる。

【0008】 以上のような事から耐衝撃性に優れ、長期間の使用においても高画質が提供できるトナー用バインダーの開発が必要となっている。

【0009】 一方、複写機の汎用性が高まるにつれ、高温高湿又は低温低湿のような苛酷な条件下に設置される事が多くなっており、そのような苛酷な条件においても通常の場合と同様の鮮明な画像が得られる事が、トナーに必要不可欠となっている。

【0010】 ところがトナーは、通常の条件下では帯電量または絶縁抵抗等において好ましい電気的特性を有しているにも拘らず、高温高湿又は低温低湿下ではそれらが大きく変動し、結果的に画像の劣化が生じる事が少なくない。例えば低温低湿下では画像濃度が低下し、逆に高温高湿下では画像濃度が高くなり、帯電量低下が著しい場合には黒ベタ部の殆どが白抜けとなる現像が発生する。特に、ポリマー末端に親水性であるカルボキシル基、ヒドロキシル基をもっているポリエステルでは、これらの濃度、即ち酸価、水酸基価が高すぎると上記のような環境の影響を受けやすい場合があることが知られて

いる。

【0011】従ってあらゆる環境下において、通常の環境条件と全く変わらない鮮明な画像が得られるトナーが要求されている。

【0012】また、フルカラー電子写真法では、複数回の現像を行い、同一の転写材上に色の異なる数種のトナー層の重ね合わせを行うが、このようなカラー電子写真法ではトナー用バインダーが持つべき条件として下記の事項が挙げられる。

【0013】(1) 定着したトナーは、光に対して乱反射して、色再現を妨げることのないように、トナー粒子の形が原形を留めないほど、完全溶解に近い状態となることが必要である。

(2) そのトナー層の下に存在する、異なった色調のトナー層の色調を妨げない程度の透明性を有するバインダー樹脂でなければならない。

【0014】このようにフルカラー複写機用のトナー用バインダーとしては、定着温度領域が広いだけではなく、樹脂の透明性と、定着されたときに定着面がフラットになることも要求されており、モノカラー複写機用で要求される、定着温度領域が広く耐オフセット性の高いという性能に加え、要求される条件がさらに厳しくなっている。

【0015】従って、モノカラートナー用に開発された耐オフセット性を向上させる方法が、そのままフルカラートナー用バインダーに適用できないのが現状である。例えば多価カルボン酸を用いポリエステル中に三次元構造を持たせることにより、トナーの耐オフセット性を向上させる方法が、特開昭57-109825号公報、特公昭59-11902号公報に開示されている。しかし、これらの方法では耐オフセット性を向上させることはできるが、架橋酸成分が多いため、得られるトナーの弾性が大きくなり、従って比較的低温領域では定着面はフラットにならず、フルカラートナー用としては、色再現という面から問題があった。

【0016】以上のように、適度な硬さを持つと共に、トナーの基本特性である帯電安定性、低温定着性、及びフルカラートナー特性である透明性、定着面の平滑性を同時に満足する事は極めて難しい。

【0017】本発明の目的は、かかる課題を解決すべく、耐衝撃性に優れるため長期間の使用においても高画質が維持でき、低温低湿・高温高湿の何れの環境下においてもそれらの影響が極めて小さく、透明性が高く、低温定着が可能で、平滑な定着面を形成することのできる電子写真用トナー及び現像剤組成物を提供することにある。更に本発明の目的は、非接触熱定着方式に要求される低分子量バインダーに適度な硬さをもたせることにより、トナーの微粉化等を防ぎ長期間使用においても高画質を維持することができる電子写真用トナー及び現像剤組成物を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記の目的を達成するため、鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。

【0019】即ち、本発明の要旨は、(1) 少なくとも結着樹脂および着色剤を含有してなる電子写真用トナーにおいて、該結着樹脂の主成分が線状ポリエステルであり、かつ該結着樹脂の粉碎性指数が14~40であることを特徴とする電子写真用トナー、(2) 線状ポリエステルが、重合の際に脂肪族系ジカルボン酸を全酸成分中40mol%以上使用して得られるものである前記

(1) 記載の電子写真用トナー、(3) 線状ポリエステルが、酸価40KOHmg/g以下であり、水酸基価40KOHmg/g以下である前記(1)又は(2)記載の電子写真用トナー、(4) 線状ポリエステルの高化式フローテスターによる軟化温度が80~120℃であり、その測定における流出開始温度と軟化温度との温度差が10~40℃であることを特徴とする前記(1)~(3)いずれか記載の電子写真用トナー、(5) 電子写真用トナーがカラー電子写真用トナーである前記

(1)~(4)いずれか記載の電子写真用トナー、並びに(6) 前記(1)~(5)いずれか記載の電子写真用トナーを磁性キャリアに担持してなることを特徴とする現像剤組成物、に関する。

【0020】本発明の電子写真用トナーは、少なくとも結着樹脂および着色剤を含有してなる電子写真用トナーにおいて、該結着樹脂の主成分が線状ポリエステルであり、かつ該結着樹脂の粉碎性指数が14~40であることを特徴とするものである。ここで、線状ポリエステルとは、直鎖状の主鎖とそれに結合する比較的短い側鎖とからなる構造をもつポリエステルのいい、3価以上の単量体やその他の架橋剤を使用することなく、2価の単量体の重合により得られるものである。

【0021】このように本発明において、線状ポリエステルの結着樹脂の主成分として使用しているのは、架橋成分として3価以上の単量体等を用いて架橋密度を上げると、ポリエステルの弾性が大きくなると共に、溶解速度が低下するため、定着面の平滑性が損なわれるからである。

【0022】本発明における線状ポリエステルの構成している単量体のうち、アルコールモノマーとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等のジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等のビスフェノールAアルキレンオキシド付加物、その他の二価

のアルコールを挙げることができる。これらのうち、好ましくはエチレングリコール、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールAなどである。

【0023】一方、酸モノマーとしては、例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、n-ドデセニルコハク酸等のアルケニルコハク酸類等の脂肪族系不飽和ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデシルコハク酸等のアルキルコハク酸類等の脂肪族系飽和ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；又はこれらの酸の無水物、アルキルエステル、その他の二価のカルボン酸を挙げることができる。

【0024】本発明における線状ポリエステルは、重合の際に、飽和もしくは不飽和の脂肪族系ジカルボン酸を全酸成分中40mol%以上使用して得られるものが好ましく、より好ましくは50mol%以上使用して得られるものである。脂肪族系ジカルボン酸の量がこの範囲より少ない場合には、樹脂が脆くなるとともに、定着性も劣る傾向がある。このように脂肪族系ジカルボン酸が、本発明における線状ポリエステルの酸成分として有効である理由は、樹脂中にフレキシブルなセグメントが多く含まれると、芳香族系ジカルボン酸使用の場合に比べ、数平均分子量(Mn)が大きくなるため、低い軟化温度を維持しながら固い樹脂(粉碎性指数の大きい樹脂)を得ることができる。

【0025】本発明における線状ポリエステル樹脂は、通常公知のエステル化反応、エステル交換反応等を利用して重合することができる。具体的には、例えば反応温

(A) g

$$\frac{\text{コーヒーマイル粉碎前の樹脂重量 (10.00g)}}{\text{(A) g}} \times 100 = \text{残存率 (\%)} \quad 30$$

【0029】本発明における結着樹脂は、上記のような線状ポリエステルの主成分とするが、本発明の効果を損なわない範囲で、例えばスチレン-アクリル樹脂等のような他の樹脂を併用してもよい。本発明で使用する線状ポリエステルの量は、結着樹脂中、通常70~100重量%、好ましくは90~100重量%である。従って、前記のような結着樹脂の粉碎性指数を得るには、主成分である線状ポリエステルの粉碎性指数も14~40であるのが好ましい。

【0030】従来より使用されている線状ポリエステルは、通常14未満の粉碎性指数を有しているが、本発明においては前記のように脂肪族ジカルボン酸を所定量、モノマーとして使用することにより、従来品にはみられない高い粉碎性指数を有する線状ポリエステルの得ることができた。

【0031】本発明における線状ポリエステルは、酸価

*度170~220℃、反応圧力5mmHg~常圧にて、適宜触媒等を用いながら縮重合等を行い(最適温度、圧力はモノマーの反応性等で決める)、所定の物性になった時点で反応を終了すればよい。

【0026】本発明における結着樹脂の粉碎性指数は、通常14~40であり、好ましくは14~30である。結着樹脂の粉碎性指数がこの範囲未満になる場合には、前記の如くトナー現象ユニット内において、キャリア接触による破壊が生じ、スペント化が生じる傾向があるため、帯電量の低下による地かぶりが起きやすい。さらに、非磁性一成分系乾式現像方式においては、粉碎性指数が上記の範囲未満だと、現像スリーブ上でトナーの薄層形成時に、スリーブ上に融着しやすくなる傾向があり、画質が低下しやすい。逆に、粉碎性指数がこの範囲を超える場合は、強靱な結着樹脂となりすぎてしまい、粉碎性が悪くなる傾向があり、トナー生産時における生産性のダウンにつながる。

【0027】ここで、粉碎性指数とは、通常の粉碎工程を終わった樹脂を篩いにかけ、16メッシュを通過し20メッシュを通過しない樹脂粉体を得、この分級された樹脂粉末を10.00g精秤し、コーヒーマイル(PLIPS社製、HR-2170タイプ)にて10秒間粉碎後、30メッシュの篩いにかけ、通過しない樹脂の重量(A)gを精秤し、次式により、Aの値から残存率を求め、この操作を3回行い平均して求めた値である。この粉碎性指数を用いると、簡便にトナー用結着樹脂の粉碎性を知ることができ、その数値の再現性は高いものである。

【0028】

【数1】

が40KOHmg/g以下であり、水酸基価が40KOHmg/g以下であるものが好ましく、より好ましくは、酸価が25KOHmg/g以下であり、水酸基価が25KOHmg/g以下であるものである。酸価及び水酸基価がそれぞれこの範囲を越えるものは、高温高湿又は低温低湿下等の環境下において環境の影響を受けやすく、画像の劣化が生じる傾向がある。

【0032】尚、本発明におけるポリエステルの酸価、水酸基価はJIS K 0070の方法に準じて測定される。

【0033】本発明において、トナーの重要な要求特性である熱特性を満たす為には、それに用いられる樹脂が適当な分子量に制御される必要があり、高化式フローテスターによる軟化温度とその測定における流出開始温度と軟化温度との温度差をその基準とする。具体的には、線状ポリエステルの高化式フローテスターによる軟化温度が80~120℃であり、その測定における流出開始

温度と軟化温度との温度差が10~40℃となるように制御されることが好ましく、より好ましくは、軟化温度が90~110℃、流出開始温度と軟化温度との温度差が15~35℃となるように制御される。

【0034】軟化温度がこの範囲未満では、耐オフセット性、耐ブロッキング性が悪くなる傾向があり、この範囲を超えると低温定着性に支障をきたす傾向がある。また、同様に流出開始温度と軟化温度との温度差がこの範囲未満では耐オフセット性、耐ブロッキング性が悪くなる傾向があり、この範囲を超えると低温定着性に支障をきたす。

【0035】ここで用いた高化式フローテスターとは、樹脂等の溶融挙動が各温度で簡単に再現性良く測定でき、トナー用バインダー樹脂の評価には非常に有効な装置である。高化式フローテスターについては、JIS K 7210に概略が記載されているが、本発明では具体的に次のようにして測定を行う。高化式フローテスター（島津製作所製）を用いて1cm³の試料を昇温速度6℃/minで加熱しながら、プランジャーにより20kg/cm²の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのノズルを押し出すようにし、これにより、プランジャー降下量（流れ値）-温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとすると、h/2に対応する温度（樹脂の半分が流出した温度）を軟化温度としたものである。また流出開始温度とは、樹脂が溶融し始め、それによりプランジャーが降下し始めた時の温度をいう。

【0036】本発明のトナーは、以上のような結着樹脂を含有するが、さらに必須成分である着色剤を含有すると共に、荷電制御剤、および必要に応じてオフセット防止剤、流動化剤等が添加される。

【0037】本発明で用いられるカラー用着色剤としては、例えばフタロシアニン、モノアゾ系顔料（C. I. Pigment Red 5, C. I. Pigment Orange 36, C. I. Pigment Red 22）、ジスアゾ系顔料（C. I. Pigment Yellow 83）、アントラキノン系顔料（C. I. Pigment Blue 60）、ジスアゾ系顔料（Solvent Red 19）、ローダミン系染料（Solvent Red 49）等が挙げられる。又、本発明において非接触熱定着方式のためのカラー用着色剤としては、前記着色剤を用いることができ、黒色トナーを調製する場合には、サーマルブラック法、アセチレンブラック法、チャンネルブラック法、シングブラック法等により製造される各種のカーボンブラック、カーボンブラックの表面を樹脂で被覆しているグラフト化カーボンブラックを用いることができる。更に非接触熱定着方式に用いられる磁性トナーを調製するには磁性体として例えば鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属の粉末もしくはフェライト、ヘマタイト、マグネタイト等の強磁性を示す元素を含む合金あるいは化合物を使用することができる。これらの磁性体は平均粒径0.1~1μmの微粉末の形で、結着樹脂100重量部に対して30~70重量

部程度を分散させて用いるのが好ましい。

【0038】用いられる正の荷電制御剤としては、低分子化合物から高分子化合物（ポリマーも含む）まで特に制限はない。例えば、ニグロシン系の染料である「ニグロシンベースEX」、「オイルブラックBS」、「オイルブラックSO」（以上、オリエント化学社製）や、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム化合物、アミノ基を有するビニル系ポリマー等が挙げられる。

【0039】また、負の荷電制御剤としては、モノアゾ染料の金属錯塩、ニトロフミン酸及びその塩、ニトロ基やハロゲン元素を持った物質、スルホン化銅フタロシアニン、無水マレイン酸コポリマー等が挙げられる。

【0040】更に、カラー電子写真用トナーにおいて、現像機構上又は画像を向上せしめる目的の為、磁性微粉体をトナー中に含有せしめる事ができる。該磁性粉体としてはフェライト、マグネタイト等強磁性を示す元素を含む合金あるいは化合物を挙げることができ、該磁性体は平均粒径0.05~1μmの微粉末の形で熱可塑性樹脂中に0.05~10.00重量%の量を分散せしめ用いる事ができる。

【0041】また、本発明のトナー中に含有される公知の特性改良剤として、オフセット防止剤、流動化剤、熱特性改良剤（例えば3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸クロム錯体等の金属錯体や酸化亜鉛等の金属酸化物）等があるが、適宜用いても何ら本発明を阻害するものではない。

【0042】本発明のトナーの製造方法としては、混練粉碎法、スプレイドライ法、重合法等の従来より公知の製造法が使用可能である。例えば、一般的な例としては、まず樹脂、着色剤、帯電制御剤等を公知のボールミル等の混合機で均一に分散混合し、次いで混合物を密閉式ニーダー或いは1軸または2軸の押出機等で溶融混練し、冷却後、粉碎し、分級すればよい。また、必要に応じて流動化剤等をトナーに添加すればよい。

【0043】その結果、平均粒径5~15μmの着色粉体、即ち本発明の電子写真用トナーが得られるが、そのまま成分系現像剤として用いられる。また、乾式二成分系の現像剤組成物とする場合、該トナーを不定形キャリアー、フェライト系コートキャリアー、真球コートキャリアー等の磁性粉体と適量ブレンドし現像剤組成物として用いられる。即ち、本発明の現像剤組成物は、以上のような電子写真用トナーを磁性キャリアに担持してなるものである。

【0044】本発明の電子写真用トナー及び現像剤組成物は、熱圧力定着等のような接触定着方式が適用できる他、トナーが強靱にもかかわらず低分子量であるため、フラッシュ定着やオープン定着等のような非接触定着方式が適用可能である。

【0045】

【実施例】以下、製造例、実施例、比較例および試験例

により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなから限定されるものではない。
尚、実施例に示す組成割合は特に明示しない限り重量部*

*を表す。

【0046】

製造例1 (樹脂Aの製造)

| | |
|---|-------|
| ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン | 700 g |
| ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン | 975 g |
| フマル酸 | 435 g |
| ジメチルテレフタレート | 194 g |
| ハイドロキノン | 1 g |

【0047】以上の物質(フマル酸が全酸成分中90 mol%)を通常のエステル化触媒(酸化ジブチルスズ)と共にガラス製3Lの4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を取付、電熱マントルヒーター中で窒素気流下、前半230℃常圧、後半200℃減圧にて攪拌しつつ反※

※応を進めた。得られた線状ポリエステル樹脂は酸価7.1 KOHmg/g、水酸基価13.5 KOHmg/g、高化式フローテスター軟化温度108.6℃、流出開始温度82.8℃、粉碎性指数は22.8であった。

【0048】

製造例2 (樹脂Bの製造)

| | |
|---|--------|
| ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン | 1575 g |
| ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン | 163 g |
| フマル酸 | 389 g |
| アジピン酸 | 263 g |
| ハイドロキノン | 1 g |

【0049】以上の物質(フマル酸、アジピン酸が全酸成分中100 mol%)を用い、製造例1と同様の装置、同様の方法にて反応を進めた。得られた線状ポリエステル樹脂は酸価15.8 KOHmg/g、水酸基価1★

★4.1 KOHmg/g、高化式フローテスター軟化温度105.1℃、流出開始温度83.2℃、粉碎性指数は31.4であった。

【0050】

製造例3 (樹脂Cの製造)

| | |
|---|-------|
| ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン | 875 g |
| ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン | 813 g |
| テレフタル酸 | 249 g |
| イソフタル酸 | 125 g |
| フマル酸 | 290 g |
| ハイドロキノン | 1 g |

【0051】以上の物質(フマル酸が全酸成分中52 mol%)を用い、製造例1と同様の装置、同様の方法にて反応を進めた。得られた線状ポリエステル樹脂は酸価5.9 KOHmg/g、水酸基価19.8 KOHmg☆

☆/g、高化式フローテスター軟化温度107.8℃、流出開始温度89.9℃、粉碎性指数は25.8であった。

【0052】

製造例4 (樹脂Dの製造)

| | |
|---|--------|
| ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン | 1050 g |
| エチレングリコール | 115 g |
| プロピレングリコール | 110 g |
| テレフタル酸 | 49.8 g |
| フマル酸 | 25.8 g |
| アジピン酸 | 13.1 g |
| ハイドロキノン | 1 g |

【0053】以上の物質(フマル酸、アジピン酸が全酸成分中51 mol%)を用い、製造例1と同様の装置、同様の方法にて反応を進めた。得られた線状ポリエステル樹脂は酸価10.7 KOHmg/g、水酸基価1

1.7 KOHmg/g、高化式フローテスター軟化温度101.8℃、流出開始温度75.8℃、粉碎性指数は17.8であった。

【0054】

製造例5 (樹脂Eの製造、比較用)

| | |
|---|-------|
| ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン | 980 g |
|---|-------|

II

12

| | |
|-------------|-------|
| エチレングリコール | 174 g |
| ネオペンチルグリコール | 146 g |
| フマル酸 | 447 g |
| テレフタル酸 | 581 g |
| ハイドロキノン | 1 g |

【0055】以上の物質（フマル酸が全酸成分中52 mol%）を用い、製造例1と同様の装置、同様の方法にて反応を進めた。得られた線状ポリエステル樹脂は酸価30.1 KOHmg/g、水酸基価21.3 KOHmg*

*g/g、高化式フローテスター軟化温度98.3℃、流出開始温度73.2℃、粉碎性指数は6.2であった。

【0056】

製造例6（樹脂Fの製造、比較用）

| | |
|---------------------------------------|-------|
| オリキフ・ロレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン | 700 g |
| オリキエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン | 975 g |
| テレフタル酸 | 332 g |
| フマル酸 | 255 g |
| 無水トリメリット酸 | 115 g |
| ハイドロキノン | 1 g |

【0057】以上の物質（フマル酸が全酸成分中46 mol%）を用い、製造例1と同様の装置、同様の方法にて反応を進めた。得られた分岐ポリエステル樹脂は酸価27.8 KOHmg/g、水酸基価15.1 KOHmg※20

※g/g、高化式フローテスター軟化温度107.2℃、流出開始温度79.8℃、粉碎性指数は18.8であった。

【0058】

製造例7（樹脂Gの製造）

| | |
|---------------------------------------|-------|
| オリキフ・ロレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン | 788 g |
| オリキエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン | 813 g |
| エチレングリコール | 16 g |
| テレフタル酸 | 332 g |
| アジピン酸 | 22 g |
| フマル酸（酸成分中52 mol%） | 273 g |
| ハイドロキノン | 1 g |

以上の物質（フマル酸、アジピン酸が全酸成分中56 mol%）を用い、製造例1と同様の装置、同様の方法にて反応を進めた。得られた線状ポリエステル樹脂は酸価5.5 KOHmg/g、水酸基価31.2 KOHmg★

★g/g、高化式フローテスター軟化温度101.2℃、流出開始温度74.3℃、粉碎性指数は15.7であった。

【0059】

製造例8（樹脂Hの製造、比較用）

| | |
|---------------------------------------|--------|
| オリキフ・ロレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン | 1225 g |
| オリキエチレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン | 488 g |
| イソフタル酸 | 166 g |
| テレフタル酸 | 415 g |
| フマル酸 | 168 g |
| ハイドロキノン | 1 g |

以上の物質（フマル酸が全酸成分中29 mol%）を用い、製造例1と同様の装置、同様の方法にて反応を進めた。得られた線状ポリエステル樹脂は酸価7.8 KOHmg/g、水酸基価29.8 KOHmg/g、高化式フローテスター軟化温度104.8℃、流出開始温度79.1℃、粉碎性指数は9.8であった。

【0060】実施例1

下記組成の材料をボールミルで混合後、加圧ニーダーにて熔融混練し、冷却後、通常の粉碎・分級工程を経て、平均粒径8μmのカラートナーを調製した。

樹脂A 100部

40 C. I. ピグメントレッド11 5部
ビスコール550P（三洋化成社製） 2部
以上の処方得た未処理トナー100重量部に対し疎水性シリカR-972（日本アエロジル社製）0.3重量部を添加し、トナー1とした。

【0061】実施例2

実施例1における樹脂Aを樹脂Bに代える以外は同様に調製し、表面処理まで行い、トナー2とした。

【0062】実施例3

実施例1における樹脂Aを樹脂Cに代える以外は同様に調製し、表面処理まで行い、トナー3とした。

【0063】実施例4

実施例1における樹脂Aを樹脂Dに代える以外は同様に調製し、表面処理まで行い、トナー4とした。

【0064】実施例5

樹脂A 100部
C. I. ピグメントブルー15:3 5部
ビスコール550P (三洋化成社製) 2部
以上の処方得た未処理トナー100重量部に対し疎水性シリカR-972 (日本アエロジル社製) 0.3重量部を添加し、トナー5とした。

【0065】実施例6

実施例5における樹脂Aを樹脂Bに代える以外は同様に調製し、表面処理まで行い、トナー6とした。

【0066】実施例7

実施例5における樹脂Aを樹脂Cに代える以外は同様に調製し、表面処理まで行い、トナー7とした。

【0067】実施例8

実施例5における樹脂Aを樹脂Dに代える以外は同様に調製し、表面処理まで行い、トナー8とした。

【0068】実施例9

実施例1における樹脂Aを樹脂Gに代える以外は同様に調製し、表面処理まで行い、トナー9とした。

【0069】実施例10

実施例5における樹脂Aを樹脂Gに代える以外は同様に調製し、表面処理まで行い、トナー10とした。

【0070】比較例1

実施例1における樹脂Aを樹脂Eに代える以外は同様に調製し、表面処理まで行い、比較トナー1とした。

【0071】比較例2

実施例1における樹脂Aを樹脂Fに代える以外は同様に調製し、表面処理まで行い、比較トナー2とした。

【0072】比較例3

実施例1における樹脂Aをトナーバインダー用スチレンアクリル共重合樹脂 (非架橋タイプ、高化式フローテスター軟化温度108.3℃、流出開始温度81.2℃、粉碎性指数4.8) に代える以外は同様に調製し、表面処理まで行い、比較トナー3とした。

【0073】比較例4

実施例5における樹脂Aを樹脂Eに代える以外は同様に調製し、表面処理まで行い、比較トナー4とした。

【0074】比較例5

実施例5における樹脂Aを樹脂Fに代える以外は同様に調製し、表面処理まで行い、比較トナー5とした。

【0075】比較例6

実施例5における樹脂Aをトナーバインダー用スチレンアクリル共重合樹脂 (非架橋タイプ、高化式フローテスター軟化温度108.3℃、流出開始温度81.2℃、粉碎性指数4.8) に代える以外は同様に調製し、表面処理まで行い、比較トナー6とした。

【0076】比較例7

実施例1における樹脂Aを樹脂Hに代える以外は同様に調製し、表面処理まで行い、比較トナー7とした。

【0077】比較例8

実施例5における樹脂Aを樹脂Hに代える以外は同様に調製し、表面処理まで行い、比較トナー8とした。

【0078】試験例

10 以上の実施例で得られたトナー1~10と比較例で得られた比較トナー1~8を用いて、以下のような試験を行った。ここで、各トナーは、平均粒径70μmのマグネタイトキャリアと重量比=5/95の割合で混合し、二成分現像剤として用いた。また、試験は当該現像剤を市販の電子写真複写装置 (シャープ製、CX7700) に導入し、所定枚数の複写により行った。当該複写装置は、感光体に有機光電導体を用い、定着機にはオイル塗布装置付きのシリコンローラーを使用し、回転速度を100mm/secに設定している。

【0079】(1) 帯電量

20 ブローオフ式帯電量測定装置、すなわち、ファラデーケージとコンデンサー、エレクトロメーターを備えた比電荷測定装置によって帯電量の測定を行った。測定方法は、まず、先に調製した現像剤をW(g) (0.15~0.20g) を500メッシュ (キャリアー粒子の通過しない大きさに適宜変更可能) のステンレスメッシュを備えた真鍮性の測定セルに入れる。次に吸引口から5秒間吸引した後、気圧レギュレーターが0.6kg/cm²を示す気圧で5秒間ブローを行い、トナーのみをセルから除去する。この時のブロー開始から2秒後の電位計の電圧をV(volt)とする。ここでコンデンサーの電気容量をC(μF)とすると、このトナーの比電荷Q/mは下式の如く求められる。

$$Q/m (\mu C/g) = C \times V/m$$

ここで、mはW(g)中の現像剤中に含まれるトナーの重量であるが、現像剤中のトナーの重量をT(g)、現像剤の重量をD(g)とした場合、試料のトナーの濃度はT/D×100(%)と表され、mは下式の如く求められる。

$$m(g) = W \times (T/D)$$

【0080】(2) 画像濃度

40 画像濃度は、初期または1万枚複写後に得られた画像を反射濃度計 (マクベス社製、RD-915) で測定することにより得られたものである。

【0081】(3) 地かぶり

地かぶりは、初期または1万枚複写後に得られた画像を分光光度計 (日本電色工業製、SZ-Σ90) で測定し、1.0未満を○、1.0以上を×として評価した。

【0082】(4) 透明性

樹脂の透明性は、画像電子学会チャート No. 22のコピーをOHPで投影し、波長400nm~70nmの範囲における分光透過率を測定し、そのMaxの透過率とMinの透過率の差が50%以上を○、50%未満を×と

50

した。なお、定着後の平滑性が悪いと、透明性も悪くなるため、透明性の評価により、平滑な定着面が得られたか否か判断することができる。

【0083】(5) 定着性

初期画像紙を底面が15mm×7.5mmの砂消しゴムに500gの荷重を載せ、定着速度100mm/sec、温度180℃で定着後の画像の上を5往復こすり、こする前後で反射濃度計（マクベス社製、RD-915）にて光学反射密度を測定し、その前後比が70%以上のものについては○、70%未満のものは×とした。*10

*【0084】(6) 環境安定性

1万枚の連続コピーを、通常環境（23℃、50%RH）と高温高湿（35℃、85%RH）及び低温低湿（10℃、15%RH）にて行い、耐刷試験中における帯電量変化率が30%未満のものが○、30%以上のものを×とした。

【0085】以上の結果を表1及び表2に示す。

【0086】

【表1】

| | 初 期 特 性 | | | 1万枚複写後の特性 | | | 透明性 | 定着性 | 環境安定性 |
|-------|---------|------|------|-----------|------|------|-----|-----|-------|
| | 帯電量 | 画像濃度 | 地かぶり | 帯電量 | 画像濃度 | 地かぶり | | | |
| 実施例1 | 16.5 | 1.67 | ○ | 17.1 | 1.64 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例2 | 17.8 | 1.58 | ○ | 17.5 | 1.52 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例3 | 15.8 | 1.68 | ○ | 16.3 | 1.65 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例4 | 17.2 | 1.60 | ○ | 15.9 | 1.54 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例5 | 16.2 | 1.65 | ○ | 15.5 | 1.64 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例6 | 17.2 | 1.59 | ○ | 16.8 | 1.55 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例7 | 15.5 | 1.69 | ○ | 16.8 | 1.59 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例8 | 17.1 | 1.62 | ○ | 15.1 | 1.55 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例9 | 15.5 | 1.71 | ○ | 14.5 | 1.76 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例10 | 15.8 | 1.69 | ○ | 15.0 | 1.70 | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0087】

30 【表2】

| | 初 期 特 性 | | | 1万枚複写後の特性 | | | 透明性 | 定着性 | 環境安定性 |
|------|---------|------|------|-----------|------|------|-----|-----|-------|
| | 帯電量 | 画像濃度 | 地かぶり | 帯電量 | 画像濃度 | 地かぶり | | | |
| 比較例1 | 18.3 | 1.55 | ○ | 9.8 | 1.85 | × | ○ | ○ | × |
| 比較例2 | 16.2 | 1.64 | ○ | 16.5 | 1.67 | ○ | × | × | ○ |
| 比較例3 | 15.8 | 1.70 | ○ | 8.2 | 1.90 | × | ○ | ○ | ○ |
| 比較例4 | 17.9 | 1.57 | ○ | 9.5 | 1.88 | × | ○ | ○ | × |
| 比較例5 | 16.8 | 1.67 | ○ | 16.5 | 1.63 | ○ | × | × | ○ |
| 比較例6 | 15.4 | 1.71 | ○ | 8.5 | 1.92 | × | ○ | ○ | ○ |
| 比較例7 | 15.4 | 1.72 | ○ | 9.9 | 1.88 | × | ○ | ○ | ○ |
| 比較例8 | 15.9 | 1.71 | ○ | 9.7 | 1.87 | × | ○ | ○ | ○ |

【0088】これらの結果が示すように、実施例1～10で得られたトナーは、耐衝撃性に優れるため長期間使用においても帯電量、画像濃度が維持でき、地かぶりも生じない。また、樹脂の透明性が高く、低温定着が可能

で、低温低湿・高温高湿の何れの環境下においてもそれらの影響が極めて小さい。これに対して、粉碎性指数が小さい樹脂を用いた比較例1及び4では、特に帯電性の低下が激しく、地かぶりが生じるとともに、環境安定性

17

にも劣る。また分岐ポリエステル樹脂を用いた比較例 2 及び 5 では、透明性が低く、低温定着性にも劣る。スチレンアクリル共重合樹脂を用いた比較例 3 及び 6 では、特に帯電性の低下が激しく、地かぶりが生じた。更に、粉碎性指数が小さい線状ポリエステルを用いた比較例 7 及び 8 では、帯電性の低下と地かぶりが生じた。

【0089】

18

【発明の効果】本発明の電子写真用トナー又は現像剤組成物を用いると、耐衝撃性に優れるため長期間使用においても高画質が維持でき、低温低湿・高温高湿の何れの環境下においてもそれらの影響が極めて小さく、また透明性が高く、平滑な定着面を形成することができるとともに、低温定着が可能である。

フロントページの続き(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/10

3 3 1